



TITLE:

Self-Assembled Aromatic Conjugated Polymers with Advanced Optical Properties(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Watanabe, Kazuyoshi

CITATION:

Watanabe, Kazuyoshi. Self-Assembled Aromatic Conjugated Polymers with Advanced Optical Properties. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19008>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は
2016/03/20に公開; 許諾条件により要旨は2015/06/23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	渡辺 和誉
論文題目	Self-Assembled Aromatic Conjugated Polymers with Advanced Optical Properties （自己集積化芳香族共役ポリマーとその高度光学特性）		
（論文内容の要旨）			
<p>芳香族共役ポリマー（aromatic conjugated polymer: ACP）は、主鎖が芳香環からなる高分子である。ACP は電気伝導性や光捕集性、発光特性などの半導体的な性質を示すことが知られているが、これらはその主鎖上に非局在化したπ電子に起因している。このことは、主鎖の繰り返し単位の構造や立体配置を制御することでπ電子状態を制御し、ひいては新規な光電子特性を発現させることができることを意味している。そのため、高度に高次構造が制御された共役ポリマーの合成と機能開発が盛んに行われている。</p> <p>ACP などの共役ポリマーに高次構造を付与する試みは、様々な方面から行われている。中でも有望なのは自己組織化によって自発的に高次構造を構築する方法である。自己組織化法では分子自身が寄り集まって高次構造体を形成するため、ナノメートルオーダーの極微細な構造を自在にかつ簡便に実現できる利点がある。特に ACP はπ電子リッチな主鎖同士がπ-π相互作用を介して集まりやすく、超分子構造を作りやすい。また、芳香環からなる剛直な主鎖骨格と柔軟なアルキル側鎖との対比や、イオン性 ACP に見られるような疎水性主鎖と親水性のイオン側鎖との組み合わせなど、様々な形で二面性を持たせることが可能であり、これもまたポリマーを自在に集積させる上で有利に働く。</p> <p>本論文は、以上のような観点に立って、種々の ACP の自己集積化による高次構造の形成とその高度な光学特性の開発について研究した結果をまとめたものであって、全体で 6 章から構成されている。</p> <p>第一章では、キラルなアルキル側鎖を導入した thienylene および phenylene を主鎖骨格とする ACP を合成した。これらのポリマーは剛直な主鎖をメソゲンコアとする主鎖型液晶性を示した。特に、繰り返し単位が 3 つの芳香環からなる三環型 ACP では、側鎖の立体障害の小ささと主鎖の共平面性の高さから、主鎖同士はπ-π相互作用を起こしやすく、キラル側鎖の影響でねじれた主鎖間π-stacked 構造（主鎖間らせん構造, interchain helicity）を形成した。これらのポリマーは、主鎖間らせん構造に由来する RGB 各色の円偏光発光のみならず、ポリマー混合系を構築することで白色円偏光発光をも示した。また、液晶状態を経由することで ACP の自発配向が進み、円二色性の強さを表す非対称性因子（dissymmetry facotr: g factor）が増大することも確認された。</p> <p>第二章では、第一章の結果を受け、キラルな三環型 ACP の円二色性について考察した。ポリマーの可溶部だけを抽出した結果、それらの溶液は光吸収および発光においても円二色性を示さないことがわかった。次に、これらの THF 溶液を貧溶媒である水に滴下して ACP を会合させたところ、吸収および発光において明確な円二色性を確認した。これらの結果は、ACP の円二色性が会合状態において発現することを示唆している。さらに、アキラルな ACP を一緒に混ぜて会合させると、アキラルポリマーにもキラルポリマーと同様の円二色性が誘起されることが明らかとなった。このことから、π-π相互作用のみでも ACP 間でキラリティが伝搬することが示された。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	渡辺 和誉
<p>第三章では、側鎖にカチオン性親水基を有するイオン性 ACP を合成した。得られたポリマーは水やメタノール、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒に対して易溶であった。このポリマー溶液に、アニオン性基を持つ軸不斉 binaphthyl 誘導体を加えると、ポリマー会合体が形成された。加えた binaphthyl 誘導体のキラリティに応じてポリマーにも円二色性が誘起され、青色の円偏光発光が確認された。円二色性スペクトルや円偏光蛍光スペクトル、偏光顕微鏡観察などの結果から、主鎖間らせん構造を内包した階層的構造を持つナノ粒子状の高分子球晶 (spherulite) の形成が示唆された。さらに、キラル添加剤がアニオン性部位だけでなく芳香環をも有していることが、ポリマー会合体の形成を引き起こす重要な要素であることが示唆された。</p> <p>第四章では、側鎖にカチオン性部位とキラル部位を有する ACP を合成した。第三章のカチオン性 ACP と同様に、このポリマーもアニオン性芳香族化合物の添加によって会合体を形成した。この場合、側鎖のキラリティによって、主鎖間らせん構造の巻き方向が決まることが示唆された。また、側鎖のキラル部位の数が十分に多い場合には、ACP 主鎖を構成する芳香環に軸不斉が誘起され、共役主鎖骨格自体のねじれ、すなわち主鎖内らせん構造が誘起されることが示された。</p> <p>第五章では、側鎖に光応答性分子である dithienylethene (DE) を導入した ACP を合成した。青色から赤色までの様々な発光色を示す種々の ACP は、側鎖の DE を閉環体 (closed form) に光異性化することで発光が消光した。また、DE を開環体 (open form) に再度光異性化することで、ACP の蛍光は回復した。可視光全域にわたる ACP の蛍光を、単一構造の DE で制御できることを示した。ポリマーの状態は、クロロホルム溶液、ナノ粒子分散液、およびキャストフィルムであったが、いずれの場合でも発光と消光のスイッチングが可能であった。なお、赤色発光ポリマーとして使用した polythiophene 誘導体はフィルムやナノ粒子といった凝集状態で劇的に発光強度が低下したため、十分な発光スイッチングは観察できなかった。</p> <p>第六章では、第五章の結果を受けて、新たに polyfluorene (PF) を主骨格とする赤色発光性 ACP を合成した。このポリマーの主鎖骨格は、5 mol % 程度の 4,7-(2-dithienyl)-2,1,3-benzothiadiazole ユニットを含む。この ACP は溶液中のような孤立鎖の状態では、青～紫色の発光を示すのみであるが、キャストフィルムやナノ粒子のようなポリマー凝集状態では、高強度の赤色発光を示した。この ACP の側鎖に DE を導入すると、DE の光異性化による発光スイッチングが可能であった。この赤色発光ポリマーのナノ粒子を既存の青色・緑色発光ポリマーのナノ粒子と組み合わせることで、外部光刺激により発光の ON-OFF スwitching が可能な白色発光システムを構築した。さらに、3 つのポリマーのうち一つを通常の非光応答性 ACP に置き換えることで、DE の光異性化に伴って発光色が白色から RGB 各色に変化するシステムを構築した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、種々の芳香族共役ポリマー (aromatic conjugated polymer: ACP) の自己集積化による高次構造の形成とその高度な光学特性について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) 主鎖型液晶性を示すキラル ACP を合成し、その凝集体は吸収および発光において円二色性を示すことを明らかにした。また、液晶状態を経由して ACP 主鎖を自発配向させることで、円二色性の強さを表す非対称性因子 (dissymmetry factor: g factor) が増大することを見出した。
- (2) キラル ACP の孤立鎖状態と凝集状態を比較し、ACP の強い円二色性が凝集体に由来することを明らかにした。また、キラル ACP とアキラル ACP とを混合して凝集状態にすることで、 π - π 相互作用を介してポリマー間でキラリティが伝搬することを見出した。
- (3) カチオン性の ACP にアニオン性の軸不斉 binaphthyl 誘導体を添加することで、ACP が会合して誘起キラリティが発現することを明らかにした。また、この会合を引き起こすために必須な要素が、芳香環間の π - π 相互作用とイオン間の静電相互作用であることを明らかにした。このポリマーは階層的高次構造を構築し、主鎖間らせん構造が中心から放射状に成長した高分子球晶 (spherulite) を形成することを見出した。
- (4) 側鎖にキラル部位とカチオン性部位を導入した ACP を合成し、そのらせん構造を解析した。キラル側鎖が主鎖内の芳香環同士の結合に軸不斉を誘起するため、このポリマーは主鎖内らせん構造を有することを示した。また、この ACP はアニオン性 naphthalene 誘導体の添加でポリマー会合体を形成し、主鎖間らせん構造を形成することを明らかにした。
- (5) 側鎖に光応答性 dithienylethene (DE) を導入した様々な ACP の発光が、発光色の違いにかかわらず、外部光刺激によって発光と消光との間でスイッチングすることを示した。また、光スイッチングする RGB 発光性 ACP ナノ粒子を混合することで、溶液状態およびフィルム状態で白色蛍光の発光と消光をスイッチングすることを可能とした。さらに、一部のポリマーを DE を持たない非光応答性ポリマーに置き換えることで、発光色が白色から RGB 各色に変化するポリマー混合溶液およびフィルムを構築した。

以上、本論文は ACP の凝集状態に焦点を当て、ACP が自発的に形成する主鎖間らせん構造やその円二色性について明らかにした。さらに、ナノ粒子状の光応答性 ACP を用いて、発光強度や発光色を制御できる白色発光溶液およびフィルムを調製・構築した。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2015 年 6 月 23 日以降